

Obtenção de Compósitos de Polianilina com Policloropreno para Utilização como Materiais Absorvedores de Micro-ondas

Magali Silveira Pinho¹, Bluma Guenther Soares², M. Gorelova², Roberto da Costa Lima¹, Ana Paula Santiago De Falco¹

¹ Instituto de Pesquisas da Marinha, Rua Ipiru, no. 2, Praia da Bica, Jardim Guanabara, Ilha do Governador, R. J.

² Instituto de Macromoléculas Prof. Eloisa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Centro de Tecnologia, Bloco J, Av. Horácio Macedo, 2030, R. J.

Resumo — Neste trabalho, compósitos de polianilina dopada com ácido clorídrico (PAni-HCl) e policloropreno (CR) foram obtidos para serem utilizados como materiais absorvedores de radiação eletromagnética (MARE). A PAni-HCl foi obtida pela polimerização oxidativa de anilina e pela técnica de polimerização “*in situ*”, resultando no compósito PAni-HCl:CR. Este compósito foi caracterizado pela Espectroscopia Fotoeletrônica de Raios-X (XPS). O compósito 55:45 de PAni-HCl(pó):CR apresentou o melhor desempenho como MARE com absorção de microondas superior a 99,00 % em 12 GHz, em relação ao compósito obtido pela técnica de polimerização “*in situ*”.

Palavras-chaves — PAni-HCl, Polimerização “*in situ*”, Medidas de refletividade.

I. INTRODUÇÃO

Os polímeros intrinsecamente condutores (ICP - “intrinsically conducting polymers”) tem atraído a atenção de inúmeros pesquisadores desde a sua descoberta, tanto pela importância científica no entendimento desse novo fenômeno, como pelo seu potencial em diversas aplicações tecnológicas. Polímeros que possuem ligações duplas e simples alternadas ao longo da cadeia principal, apresentam elétrons π , que se deslocam ao longo da mesma, sendo conhecidos como polímeros conjugados [1]. Estes materiais podem ser facilmente oxidados ou reduzidos pelo emprego de agentes de transferência de cargas (dopantes), resultando na obtenção de polímeros condutores [1].

Os dopantes promovem a oxidação por meio de agentes aceptores de elétrons ou a redução pelo emprego de doadores de elétrons e, desta forma, convertem um polímero isolante em condutor. A oxidação ou redução da cadeia resulta na formação de um complexo de transferência de carga (CTC), que orienta os contra-íons ao longo da cadeia polimérica. Dentre os vários métodos para criar estados excitados a dopagem química tem sido amplamente utilizada para os polímeros conjugados [1]. Os polímeros condutores representam uma importante área de pesquisa com diversos enfoques de cunho científico e fundamental significado e com potencial para diversas aplicações, tais como cargas absorvedoras de micro-ondas. Os materiais dielétricos normalmen-

te utilizados para incorporar estas cargas são espumas, plásticos e elastômeros.

te utilizados para incorporar estas cargas são espumas, plásticos e elastômeros.

Neste trabalho, a matriz elastomérica escolhida foi o policloropreno (CR), devido à elevada resistência à atmosfera marítima, propiciando sua aplicação sob a forma de revestimento absorvedor de micro-ondas em embarcações navais [2]. Foram obtidos compósitos de polianilina dopada com ácido clorídrico e policloropreno (PAni-HCl:CR) utilizando-se o procedimento clássico empregado pela indústria de elastômero e a técnica de polimerização “*in situ*”. O emprego da técnica de XPS propiciou a determinação da composição percentual atômica das amostras de polianilina desdopada (EB), PAni-HCl obtida sob a forma de pó e a resultante da técnica de polimerização sob o elastômero (CR). As medidas de refletividade foram realizadas pelo emprego de um guia de ondas, para a faixa de frequência de 8-16 GHz [3].

II. PARTE EXPERIMENTAL

1) *Síntese de PAni-HCl (pó)*: A anilina (ANI, Merck) foi destilada a vácuo enquanto os demais reagentes foram utilizados como recebidos. O polímero inicialmente obtido com a denominação de cloridrato de esmeraldina (PAni-HCl) foi resultante do acoplamento oxidativo do tipo 1,4- de moléculas monoméricas de anilina (ANI), iniciado pelo emprego de persulfato de amônio (razão molar oxidante/anilina de 1,5), em presença de ácido clorídrico (1,0 M) [3].

2) *Obtenção da base de esmeraldina*: A PAni-HCl foi convertida na respectiva base de esmeraldina (EB) pela reação de neutralização com solução 0,1M de hidróxido de amônio, sob agitação por 24 h [3].

3) *Obtenção de compósitos de PAni-HCl com CR*: As amostras de PAni-HCl, sob a forma de pós, foram misturadas com o policloropreno (Neoprene W da DuPont) resultando na composição 55:45 de PAni-HCl:CR (% em massa). As misturas físicas foram realizadas em um misturador de cilindros Berstoff à temperatura ambiente e com velocidades de 22 e 25 rpm (anterior e posterior), de acordo com os procedimentos clássicos empregados pela indústria de borracha. As blendas foram moldadas por compressão a 150 °C e 6,7 MPa. Os corpos de prova foram obtidos sob a forma de tapetes vulcanizados, com dimensões de 4,0 x 4,0 cm e espessura de 0,1 cm [3].

M.S.Pinho, magalipinho@yahoo.com.br, R.C.Lima, r.c.lima@uol.com.br, A.P.S.DeFalco, anadefalco@ig.com.br, Tel +55-21-21265753, Fax +55-21-21265715;

Os autores agradecem ao Centro de Pesquisas de Energia Elétrica (CEPEL) pelas medidas de condutividade elétrica.

4) *Obtenção de compósitos pela técnica de polimerização "in situ"*: Corpos de prova à base de policloropreno obtidos sob a forma de tapetes vulcanizados (4,0 x 4,0 x 0,1) cm, através de moldagem por compressão, foram imersos em ANI à temperatura ambiente por diferentes períodos de tempo, que variaram de 1 a 72 h. Os tapetes inchados foram colocados em contato com solução de $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 0,3 M/HCl 1,0 M por uma semana a baixa temperatura (-10 °C). Os compósitos de PANi:CR foram lavados com solução de HCl 1,0 M e secos a vácuo à temperatura ambiente.

5) *Caracterização dos compósitos de PANi-HCl:CR por XPS*: Foi utilizado o espectrômetro fotoeletrônico de raios-X Kratos, modelo XSAM-800.

6) *Medidas de condutividade*: Para avaliação das propriedades elétricas foram realizadas medidas de condutividade superficial pelo método padrão 4 pontas e de condutividade volumétrica pelo emprego de célula resistiva HP 16008A.

7) *Medidas de refletividade*: O método utilizado nas medidas de refletividade (dB) com base nos valores de permeabilidade e permissividade baseou-se nas linhas de transmissão, sendo conhecido como método de transmissão/reflexão (método T/R), utilizando-se um guia de ondas retangular [2]. Nestas medidas, a onda eletromagnética incide transversalmente na amostra.

III. RESULTADOS

A Tabela I apresenta os resultados experimentais referentes à absorção de ANI pelo CR (mg ANI/g CR) em função do tempo de exposição (h), empregado na técnica de polimerização "in situ".

TABELA I- ABSORÇÃO DE ANI DE ACORDO COM O TEMPO DE EXPOSIÇÃO

| Amostra | Tempo de exposição (h) | Absorção de ANI (mg ANI/g CR) |
|---------|------------------------|-------------------------------|
| 1 | — | — |
| 2 | 1 | 160 |
| 3 | 2 | 250 |
| 4 | 3 | 260 |
| 5 | 4 | 390 |
| 6 | 5 | 410 |
| 7 | 72 | 510 |

Os resultados referentes às medidas de condutividade superficial e volumétrica para os compósitos obtidos pela técnica de polimerização "in situ", encontram-se na Tabela II.

TABELA II- VALORES DE CONDUTIVIDADE SUPERFICIAL E VOLUMÉTRICA PARA AS AMOSTRAS SUBMETIDAS À TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO "IN SITU"

| Amostra | Espessura (μm) | Condutividade Superficial (S/cm) | Condutividade Volumétrica (S/cm) |
|---------|-----------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| 1 | 1000 | $5,5 \times 10^{-12}$ | $2,5 \times 10^{-12}$ |
| 2 | 1076 | $7,0 \times 10^{-7}$ | $1,6 \times 10^{-12}$ |
| 3 | 1034 | $1,8 \times 10^{-5}$ | $6,9 \times 10^{-11}$ |
| 4 | 1055 | $2,8 \times 10^{-5}$ | $7,3 \times 10^{-11}$ |
| 5 | 1050 | $3,0 \times 10^{-5}$ | $7,8 \times 10^{-11}$ |
| 6 | 1118 | $2,6 \times 10^{-5}$ | $8,5 \times 10^{-11}$ |
| 7 | 1110 | $4,5 \times 10^{-5}$ | $8,9 \times 10^{-11}$ |

O compósito 55:45 de PANi-HCl(pó):CR apresentou condutividade superficial de $7,3 \times 10^{-7}$ e volumétrica de $8,3 \times 10^{-7}$.

Pelos resultados apresentados na Tabela II para as amostras submetidas à técnica de polimerização "in situ" com tempos de exposição superiores à 1h foi observado um aumento de sete ordens de grandeza nos valores de condutividade superficial em relação à amostra de CR (amostra 1). Os baixos valores de condutividade volumétrica, quando comparados aos das medidas superficiais, são indicativos da formação de PANi-HCl preferencialmente na superfície do material elastomérico (CR). Tal comportamento não foi observado para o compósito 55:45 de PANi-HCl(pó):CR, que embora tenha apresentado um valor inferior de condutividade superficial em relação à técnica de polimerização "in situ" (amostras de 3 a 7), apresentou resultados bem próximos de condutividade elétrica, indicativos de homogeneidade deste material. Embora tenha sido observado um aumento da absorção de ANI com o tempo de exposição, os valores de condutividade elétrica apresentaram a mesma ordem de grandeza para períodos de tempo igual ou superior a 2 h.

A Fig. 1 apresenta o espectro global do compósito PANi-HCl:CR, obtido pela polimerização "in situ", indicando os elementos químicos presentes na superfície da amostra em comparação com a amostra desdopada (EB).

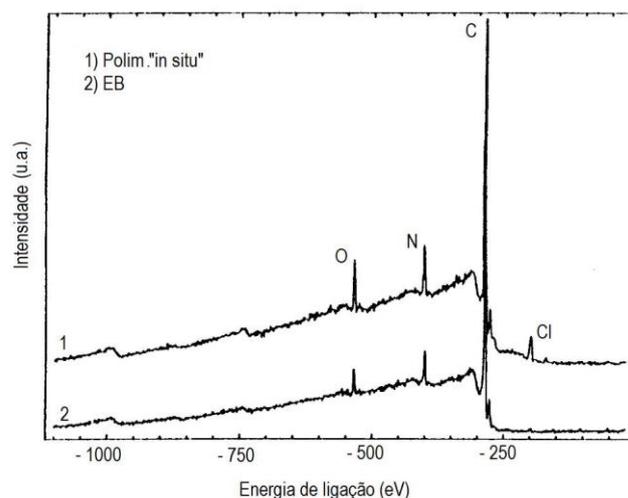


Fig. 1. Espectros globais de XPS da amostra 3 obtida pela técnica de polimerização "in situ" e de EB.

Pelos resultados obtidos pode ser observada a presença dos elementos químicos N, C e Cl, comuns à PANi-HCl(pó), além do elemento químico O, presente sob a forma de contaminante.

Os resultados quantitativos de XPS (% atômico) encontram-se apresentados na Tabela III para as amostras de PANi-HCl, sob a forma de pó e submetida à técnica de polimerização "in situ" (amostra 3), em comparação com o valor teórico [4]-[6].

TABELA III- COMPOSIÇÃO ATÔMICA PERCENTUAL (% AT) DAS AMOSTRAS DE PANI-HCl SOB A FORMA DE PÓ E ORIUNDA DA TÉCNICA DE POLIMERIZAÇÃO "IN SITU"

| Amostra | % at por XPS | | | | |
|--------------|--------------|-----|------|-----|------|
| | C | O | N | Cl | Cl/N |
| PANi-HCl(pó) | 80,1 | 5,3 | 9,8 | 4,9 | 0,50 |
| "In situ" | 79,0 | 7,7 | 8,2 | 3,6 | 0,44 |
| Teórico | 80,0 | 0 | 13,3 | 6,6 | 0,50 |

Pelos resultados apresentados na Tabela III, pode-se observar que a composição percentual da PAni-HCl polymerizada sob a superfície de CR foi semelhante à da amostra sob a forma de pó, tendo sido constatada uma maior contaminação por parte do elemento químico oxigênio na primeira.

O grau de dopagem, definido pela razão Cl/N, obtido para a amostra submetida a polimerização “*in situ*” (amostra 3) foi inferior em relação ao valor apresentado para a amostra de PAni-HCl (pó) [7].

A Fig. 2 apresenta as linhas de N1s para as amostras de EB, PAni-HCl sob a forma de pó e resultante da técnica de polimerização “*in situ*”.

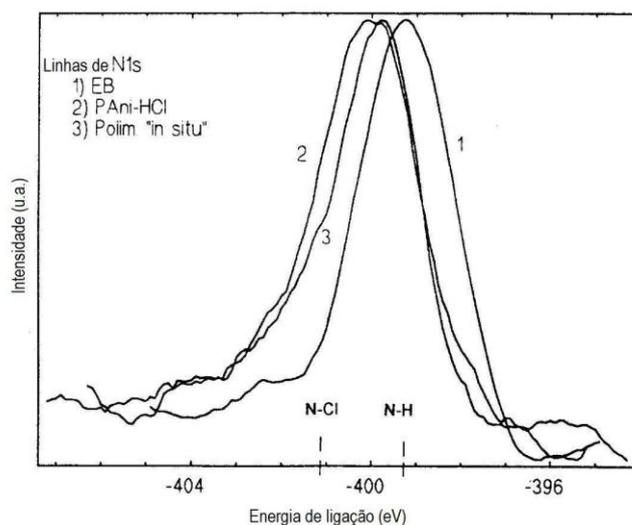


Fig. 2. Espectros de XPS das linhas de N 1s para as amostras de PAni.

Por meio da análise das linhas de N1s dos espectros de XPS foi possível a identificação de diferentes grupos funcionais na vizinhança do elemento químico N, decorrente do processo de dopagem. Nas amostras de polianilinas dopadas, pode ser observado um deslocamento das linhas de N1s para valores mais elevados em módulo, da energia de ligação (eV) em relação à EB, indicativo da dopagem química.

A Fig. 3 ilustra os resultados de absorção de micro-ondas para os compósitos (a) 55:45 de PAni-HCl (pó):CR e (b) obtido pela técnica de polimerização “*in situ*”.

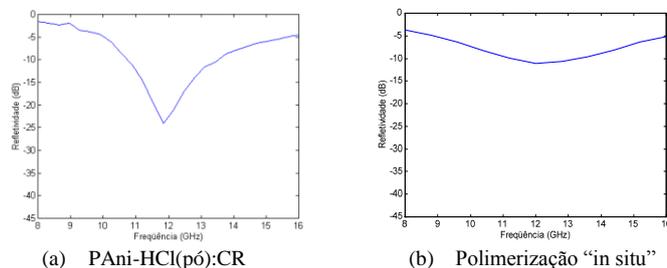


Fig. 3. Refletividade dos compósitos (a) 55:45 de PAni-HCl (pó):CR e (b) obtido pela técnica de polimerização “*in situ*”.

Pelos resultados obtidos pode ser observado que o melhor desempenho como MARE foi observado para o compósito 55:45 de PAni-HCl(pó):CR, com valor de refletividade inferior a -20 dB em 12 GHz. Tal comportamento pode ser, principalmente, atribuído a maior homogeneidade deste compósito, no que concerne à condutividade elétrica. Pelo exposto, o compósito obtido pela técnica de polimerização “*in situ*” (amostra 3) apresentou a formação de PAni-HCl, preferencialmente na superfície, ilustrada pelo elevado valor

de condutividade superficial e baixo valor de condutividade volumétrica.

IV. CONCLUSÕES

A técnica de polimerização “*in situ*” demonstrou ser uma técnica acessível para polimerizar anilina sob a superfície de policloropreno.

O tempo de imersão na anilina considerado como ideal foi de 2 horas.

Os resultados de condutividade superficial quando comparados aos de condutividade volumétrica, comprovaram a formação de PAni-HCl, preferencialmente, na superfície do material elastomérico.

A caracterização por XPS da amostra de PAni-HCl (pó) foi essencial para um maior entendimento sobre a composição química quantitativa a nível superficial da amostra submetida a polimerização “*in situ*”. Esta técnica também possibilitou constatar que a etapa de neutralização da PAni-HCl (pó) com NH_4OH (1,0 M) foi muito eficiente, pois não foi detectada a presença de Cl na amostra de EB.

O grau de dopagem determinado por XPS para a amostra submetida à técnica de polimerização “*in situ*” mostrou-se um pouco inferior (0,44) ao valor encontrado para a amostra sob a forma de pó (0,50), devido ao fato da reação de polimerização ocorrer preferencialmente sob a superfície de um elastômero (CR), dificultando o controle de parâmetros reacionais e, conseqüentemente, do grau de dopagem.

Os valores próximos de condutividade para o compósito 55:45 de PAni-HCl (pó):CR, indicativos de maior homogeneidade elétrica e o grau de dopagem mais elevado para a PAni-HCl (pó) resultaram em um melhor desempenho como MARE, com valores de refletividade inferiores a -20 dB em 12 GHz, isto é absorção de micro-ondas superior a 99,00%.

REFERÊNCIAS

- [1] A. J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, H. S. Woo, D.B. Tanner., A. F. Richter, M. Angelopoulos, W.-S. Huang, A. G. MacDiarmid, “Insulator to metal transition in polyaniline:effect of protonation in emeraldine”, *Synthetic Metals*, vol. 21, pp.63-70, 1987.
- [2] M. S. Pinho, M. L. Gregori, R. C. R. Nunes, B. G. Soares, “Performance of radar absorbing materials by waveguide measurements for X-and Ku-band frequencies”, *European Polymer Journal*, vol. 38, pp. 2321-2327, 2002.
- [3] M. S. Pinho, *Materiais Absorvedores de Radiação Eletromagnética em Matrizes de Policloropreno*. Centro de Documentação e Informação da Comissão de Relações Exteriores e de Defesa Nacional da Câmara dos Deputados, 2006.
- [4] J. Yue, A. J. Epstein, “XPS study of self-doped conducting polyaniline and parent system”, *Macromolecules*, vol. 24, pp. 4441-4445, 1991.
- [5] X. L. Wei, M. Fahlman, A. J. Epstein, “XPS study of highly sulfonated polyaniline”, *Macromolecules*, vol. 32, pp. 3114-3117, 1999.
- [6] M. S. Pinho, M. Dezotti, M. M. Gorelova, B. G. Soares, “Electroconducting composites based on polyaniline and monomer-swollen polychloroprene”, *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 71, pp. 2329-2334, 1999.
- [7] P. A. Kilmartin, G. A. Wright, “Photoelectrochemistry and spectroscopy of substituted polyanilines”, *Synthetic Metals*, vol. 104, pp.145-156, 1999.